

Ref. 4

NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

Patent number: JP2000331715
Publication date: 2000-11-30
Inventor: SASAYAMA MASAOKI; MARUYAMA MUTSUHIRO;
NAMIKATA TAKASHI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: H01M10/40; H01M2/16
- european:
Application number: JP19990137778 19990518
Priority number(s): JP19990137778 19990518

Abstract of JP2000331715

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery safe sufficient for simplifying a protection mechanism, such as a protective circuit, characterized by hardly swelling due to little generation of gas, and having sufficiently low impedance of a coating of an electrode surface. **SOLUTION:** This battery includes a nonaqueous electrolyte including at least a positive electrode, a negative electrode having lithium occlusion capacity, a separator, solvent, and solute, and an exterior body. The solvent contains γ -butyrolactone as the main component, the solute contains at least two kinds of mixed salts, and carbon oxide gas is introduced into the nonaqueous secondary battery. The main material for the negative electrode is carbon material, and the carbon material is graphite with a lattice spacing d_{002} of a carbon net face not more than 0.337 nm. The solvent is such that it includes not less than 60 vol.% of γ -butyrolactone.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-331715

(P2000-331715A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl.
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テームコード(参考)

Z 5 H 0 2 1

A 5 H 0 2 9

2/16

2/16

P

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-137778
(22) 出願日 平成11年5月18日 (1999. 5. 18)

(71) 出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72) 発明者 笹山 昌聡
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内
(72) 発明者 丸山 睦弘
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内
(72) 発明者 南方 尚
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 保護回路などの保護機構を簡略化できる安全性があり、ガス発生が少なく膨れにくいという特徴をもち、かつ十分に電極表面被膜のインピーダンスが低い電池を得るものである。

【解決手段】 構成要素として少なくとも正極、リチウム吸蔵能力を有する負極、セパレータ、溶媒及び溶質からなる非水電解液、外装体からなる電池であって、該溶媒が、主成分として γ -ブチロラクトンを含み、該溶質が少なくとも2種の混合塩からなり、該電池内に炭酸ガスが導入されてなることを特徴とする非水系二次電池である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成要素として少なくとも正極、リチウム吸蔵能力を有する負極、セパレータ、溶媒及び溶質からなる非水電解液、外装体からなる電池であって、該溶媒が、主成分としてγ-ブチロラクトンを含み、該溶質が少なくとも2種の混合塩からなり、該電池内に炭酸ガスが導入されてなることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 負極は主として炭素材料であり、該炭素材料が炭素網面の面間隔d002が0.337nm未満の黒鉛質であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 溶媒としてγ-ブチロラクトンを60体積%以上含むことを特徴とする請求項1又は2記載の非水系二次電池。

【請求項4】 混合塩は、テトラフルオロほう酸リチウムおよびヘキサフルオロ燐酸リチウムを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項5】 セパレータが電解液およびポリマーマトリックスを含む高分子固体電解質材料からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項6】 セパレータが多孔質材料からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項7】 外装体が金属と樹脂の積層体フィルムからなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項8】 外装体が方形形状の金属缶からなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機溶媒を電解液とした、安全性が高く高容量の非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、パソコン、携帯電話、ビデオカメラなど種々の携帯機器に用いる電源として高エネルギー密度電池が開発されている。この電池として繰り返し充放電可能なリチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池などが利用されている。特にリチウムイオン二次電池は、リチウムの卑な酸化還元電位を利用するためエネルギー密度が大きいことが特徴であり、電池の小型軽量化が可能となることから活発に開発が進められている。

【0003】リチウムイオン二次電池、リチウム電池などの非水系二次電池は、負極に炭素材料または、金属リチウムが用いられ、非水系電解液については、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの鎖状カ

2

ーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート、γ-ブチロラクトンなどの環状エステルが用いられる。例えば、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンの混合溶媒を用いた電解液が特開平4-14769号公報に開示されている。これによればプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒に比べて低温での電解液の伝導度を上げ、低温特性の向上をはかるといものである。

【0004】しかしながら、これらに開示されたγ-ブチロラクトンを溶媒に添加した場合は、リチウム表面あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料（特に黒鉛系炭素材料）の表面で溶媒のγ-ブチロラクトンが継続的に分解し、負極表面にインピーダンスの高い被膜を形成するため、電池の低温充電特性や急速充電特性ひいては充放電サイクル特性が良くないという問題があった。そのため、一般にはγ-ブチロラクトンに代えて鎖状カーボネートを用いて電解液の粘度を下げる方法がとられている（特公平7-44042号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一方、非水電解液の溶媒に鎖状カーボネートを用いた場合、高温充電保存時に高酸化状態にある正極表面で、溶媒の鎖状カーボネートが分解し、大量のガス発生により電池内圧が上昇して外装体が膨れるという問題があった。また、鎖状カーボネートは、電池の過充電試験やオープン試験を行った場合の反応熱が大きく、安全性が低いという問題があり、そのため過充電を防ぐ保護回路を用いるだけでなく、金属缶の電池には安全弁、電流遮断弁、PTCなどの保護機構を複数併用することによって電池の安全性を確保しており、非水系電池として複雑な構造となることが問題であった。

【0006】近年、電池の更なる高容量化が望まれており、負極として特に容量の大きい黒鉛系炭素材料を活用できる技術が重要となっており、この場合に電池の充放電サイクル特性や低温充電特性、急速充電特性が良く、高温充電保存時のガス発生が少なく且つ安全性を兼ね備えることが要求されている。しかしながら未だ、すべての要求を満たす電池は未だ見出されていない。

【0007】そこで、本発明は、従来より発熱する反応性が小さく保護回路などの保護機構を簡略化できる安全性があり、ガス発生が少なく膨れにくいという特徴をもち、且つ十分に電極表面被膜のインピーダンスが低い電池を得ることを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高エネルギー密度の非水系二次電池を作製し、充放電サイクル試験、高温保存試験、安全性試験を行い、電池の電解液の構成、電池の作製条件を検討することにより、充放電サイクル特性、低温充電、急速充電に優れ、且つ高温保存

や過充電試験などにおいて発熱が小さく、ガス発生が少ない安全性の高い非水系二次電池を完成した。

【0009】即ち、本発明は、

1) 構成要素として少なくとも正極、リチウム吸蔵能力を有する負極、セパレータ、溶媒及び溶質からなる非水電解液、外装体からなる電池であって、該溶媒が、主成分としてγ-ブチロラクトンを含み、該溶質が少なくとも2種の混合塩からなり、該電池内に炭酸ガスが導入されてなることを特徴とする非水系二次電池。

2) 負極は主として炭素材料であり、該炭素材料が炭素網面の面間隔d002が0.337nm未満の黒鉛質であることを特徴とする1)記載の非水系二次電池。

3) 溶媒としてγ-ブチロラクトンを60体積%以上含むことを特徴とする1)又は2)記載の非水系二次電池。

4) 混合塩は、テトラフルオロほう酸リチウムおよびヘキサフルオロリン酸リチウムを含むことを特徴とする1)～3)のいずれかに記載の非水系二次電池。

5) セパレータが電解液およびポリマーマトリックスを含む高分子固体電解質材料からなることを特徴とする1)～4)のいずれかに記載の非水系二次電池。

6) セパレータが多孔質材料からなることを特徴とする1)～4)のいずれかに記載の非水系二次電池。

7) 外装体が金属と樹脂の積層体フィルムからなることを特徴とする1)～6)のいずれかに記載の非水系二次電池。

8) 外装体が方形状の金属缶からなることを特徴とする1)～6)のいずれかに記載の非水系二次電池。

である。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の非水系二次電池は、電解液の溶媒主成分としてγ-ブチロラクトンを含むこと、電解液溶質として混合塩を含むこと、並びに炭酸ガスが導入されることは必須である。これらの構成要素の組み合わせにおいて、従来の技術で到達できなかった電池性能と安全性の両立を可能とするものである。

【0011】本発明の電池の構成要素について順次説明する。まず本発明の電池は、電解液の溶媒の主成分にγ-ブチロラクトンを含むことが特徴である。γ-ブチロラクトンは高沸点であるため安全性に優れ、高誘電率、低粘度を兼ね備えた性質を有し、電解液溶媒として好ましい。本発明の電池における電解液溶媒全体に占めるγ-ブチロラクトンの割合は、その下限として好ましくは50体積%以上であり、さらに好ましくは60重量%以上、最も好ましくは70重量%以上である。また、γ-ブチロラクトンの割合の上限は100%である。電解液の溶媒成分にγ-ブチロラクトンの含量が高いことは、この電解液を用いた電池として、高容量、良好なサイクル特性だけでなく低温充放電、急速充放電などに優れた電池特性を示すため好ましいものとなる。

【0012】γ-ブチロラクトン以外の有機溶媒として、例えば、カーボネート類、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン系化合物、エステル類、芳香族炭化水素類などが挙げられる。また、これらの溶媒の2種類以上を混合して用いることもできる。これらのうちでもカーボネート類、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、エステル類などが好ましく、カーボネート類がさらに好適に用いられる。

【0013】具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、アニソール、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、スルホラン、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチルなどを挙げることができ、高温での安定性からプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートが好適に用いられる。

【0014】例えば、電解液溶媒としてエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンの混合溶媒を用いた場合、γ-ブチロラクトンの割合が高いことは電解液の粘度低下につながり、低温出力や急速充電等に好ましい。γ-ブチロラクトン単独溶媒の電解液を用いた電池においても良好な電池性能を示す。この電解液溶媒にγ-ブチロラクトンを50体積%以上含有するとともに、電池外装体内を炭酸ガスで充填することによって二次電池としての繰り返し充放電出力が安定化(電池のサイクル性が向上)するとともに急速充電特性や低温充電における容量低下が抑制された電池を得ることができる。ただし、この炭酸ガス導入の効果は、電解液溶媒に占めるγ-ブチロラクトン含量によって変化する。10容積%未満とγ-ブチロラクトンの含有率が低い電解液では、負極に黒鉛材料を用いた場合、リチウムを吸蔵した黒鉛と電解液の反応がリチウムのインターカレーション(充電反応)に優先し、電流効率が低くなり、利用率も低下する。また、50容積%未満では、炭酸ガスを導入した効果があまり見られない。60容積%以上では、炭酸ガスによるサイクル性向上の効果が顕著にみられる。

【0015】炭酸ガスが導入されていない場合、リチウムを吸蔵した負極と電解液の反応により形成された被膜が安定でないため、充放電サイクルとともに電池の劣化が生じる。これに対し、炭酸ガスが導入されてなる場合、炭酸リチウムを主体とする被膜が生成し、かつこの被膜が安定なため、負極活物質表面での電解液の継続的分解を抑制することが可能となる。前記の効果を発現するために必要な炭酸ガスの量は、負極活物質の種類、量ならびに表面積にも依存し、活物質表面を覆い、電解液との反応を防止するに足ることが必要である。この炭酸ガスは、気体として電池容器内に導入される場合以外

5

に、電解液溶媒中に予め溶存させるとか、あるいは電池容器内で反応によって炭酸ガスを発生させるなど、様々な導入方法が考えられ、同等の効果を発現する。また、炭酸ガスとアルゴンガスなど、不活性な気体を混入することは、電池の安全性を何ら妨げるものではない。

【0016】さらに、本発明の電池の電解液に用いられる溶質に混合塩を用いることが特徴である。ここで用いられる塩は限定するものではないが、テトラフルオロほう酸リチウム、ヘキサフルオロ砒素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ヨウ化リチウム等が用いられる。また、これらの電解質を混合して用いることによって、電池の充放電サイクル性が良好な電池を得ることができる。本発明の電解液溶質として、電池性能および取り扱い上の安全性や毒性などの観点からテトラフルオロほう酸リチウムとヘキサフルオロリン酸リチウムの混合塩が好ましい。

【0017】この混合塩の組成比(LiPF₆/LiBF₄)として、好ましくは1/20~10/1であり、さらに好ましくは1/10~5/1の範囲である。また、電解液における混合塩濃度の下限として0.1モル/リットル以上であることが好ましく、さらに好ましくは0.5モル/リットルである。この混合塩濃度の上限は飽和溶解量であり、通常は5モル/リットル以下であり、好ましくは2モル/リットルである。但し混合塩の場合、単独の飽和溶解量を越え、熔融塩状態の液体を形成する場合があるので必ずしも混合塩濃度が限定されるものでない。本発明の電池の電解液に混合塩の溶質を用いることにより、電池のサイクル性が単独塩の溶質を用いる場合に比べ向上させることができる。この原因はまだ明らかでないが電極表面で一部の塩が分解され、これに伴って安定性やイオン透過性に優れた電極表面被膜が生成するが、この効果が混合塩を用いる場合に顕著となり、特に負極のインピーダンスが低くなることによって、充放電サイクルが安定に行えんと考えられる。

【0018】さらに電解液の成分として、電極やセパレータへの含浸を促進する目的でりん酸エステルなどの界面活性剤を添加することができる。この例としてトリオクチルホスフェートを挙げることができる。また、電極界面の被膜安定化などの目的で電解液にトルエン、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシンなどの芳香族化合物を添加することも可能である。

【0019】本発明に用いられるセパレータ材料としては、電解液成分が膨潤可能なポリマーマトリックスを含む高分子固体電解質材料および/または多孔質材料が利用できる。多孔質材料の場合、空孔内に電解液を充填させて用いることができる。これら多孔質材料に充填される電解液、高分子固体電解質に含有される電解液成分は前記の組成の電解液であることが好ましい。本発明の電池において、セパレータ部分のイオン伝導度として10

6

-6S/cm以上であることが好ましく、さらに好ましくは10⁻⁴S/cm以上である。

【0020】多孔質材料の材質として、ポリオレフィン、セルロース、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド等ポリマー材料、ガラス、アルミナ、シリカ、酸化チタン、酸化鉄などのセラミックスを用いることができる。この形態として多孔膜、不織布、焼結体、粉末スラリー塗布膜などが利用できる。このうち、ポリオレフィンの多孔膜は、薄膜性、高強度、加熱時イオン移動を閉塞する効果などにより現在リチウムイオン二次電池に最も多用されているが本発明においても利用可能であり良好な電池性能と安全性を発現する。

【0021】また、本発明に用いられる高分子固体電解質は、特に限定されるものではなく、例えばポリアルキレングリコール類、ポリ(メタ)アクリレート類、ポリアクリロニトリル系重合体、ポリフッ化ビニリデン系重合体、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン等に電解液が含浸されたものを用いることができる。これらのうち、特にリチウムイオン電池として用いる場合にはイオン伝導度が高いことからポリアクリロニトリル系固体電解質、ポリフッ化ビニリデン系固体電解質が好ましく、中でも、ポリフッ化ビニリデン系固体電解質は電気化学的にも安定なため特に好ましい。ポリフッ化ビニリデン系固体電解質とは、ビニリデンフルオライドを主成分とし、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロビニルエーテル、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、フルオロエチレン等のコポリマーを含む支持ポリマーに電解液を含浸して得られる固体電解質を指す。これら支持ポリマーはバルク構造のみならず、多孔質構造として独立泡、あるいは貫通孔を有しているかまわぬ。さらに架橋構造を有しているも差し支えない。

【0022】ここで加える電解液は前記有機溶媒と電解質の混合物を用いることが可能である。また、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどの脂肪族ポリエーテル、ポリビニリデンフルオライド系重合体、ポリアクリロニトリル、脂肪族ポリエステル、脂肪族カーボネートなどのポリマーを上記有機溶媒に溶解させた混合物を用いることもできる。

【0023】以上説明した電解質、有機溶媒が支持ポリマーに含浸、膨潤することによって高分子固体電解質を作成できる。含浸工程は支持ポリマーを直接電解液に浸漬してもよいし、電解液をアセトン、テトラヒドロフランなどの低沸点溶媒との混合溶液にして支持ポリマーに含浸させ、後から低沸点の溶媒を揮発させてもよい。本発明に用いられるリチウム吸蔵可能な負極活物質としては、アルミニウム・リチウム合金、マグネシウム・アルミニウム・リチウム合金などの金属リチウム合金、AlSb、Mg₂Ge、NiSi₂などの金属間化合物、グラ

7

ファイト、コークス、低温焼成高分子などの炭素系材料、 SnM 系酸化物 (M は Si 、 Ge 、 Pb を表す。)、 $\text{Si}_{(1-y)}\text{M}'_y\text{O}_z$ (M' は W 、 Sn 、 Pb 、 B 等を表す。)の複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、 Li_7MnN_4 、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{(3-x)}\text{Co}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{(3-x)}\text{Ni}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{(3-x)}\text{Cu}_x\text{N}$ 、 Li_3BN_2 、 Li_3AlN_2 、 Li_3SiN_3 の窒化物などのセラミックス等が挙げられる。実用上の観点から、炭素材料を用いることが好ましく、炭素あたりのリチウム吸蔵量、電流効率の点からグラファイトを用いることが好ましい。ここにいうグラファイトとは、炭素網面の層が規則正しく積層されたグラファイト構造の発達した炭素材料であり、炭素網面の面間隔 d_{002} が 0.337nm 未満である。人造黒鉛、天然に産する黒鉛のいずれのものであっても良く、また、両者を混合したものであってもよい。人造黒鉛は、石油ピッチ、コールタールピッチ、熱分解炭素、ニードルコークス、縮合多環炭化水素などに代表される易黒鉛化物質を一般に 2500°C 以上、より好ましくは 2800°C 以上で熱処理することによって得られる。

【0024】本発明に用いられる正極活物質としては、上記負極活物質に対して高い酸化電位を有する材料を用いる。この例としては、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ ($0 < x < 1$)、 M は Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe の混合体を表す。)、 $\text{Li}_{2-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < y < 2$)、結晶性 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ 、アモルファス状 $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < y < 2$)、 $\text{Li}_{1.2-x'}\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0 < x' < 1.2$)などの酸化物、 $\text{Li}_{1-x}\text{TiS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MoS}_2$ 、 $\text{Li}_{3-2x}\text{NbSe}_3$ ($0 < x < 3$)などの金属カルコゲナイド、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセン誘導体、ポリアセチレン、ポリチエニレンビニレン、ポリアリレンビニレン、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物を挙げることができる。

【0025】正極および負極は上記の活物質材料を所定の形状に成型加工して用いられる。この形態として連続体または粉末材料のバインダー分散体のいずれも使用可能である。前者の連続体の成型方法として、電解析出、電解溶解、蒸着、スパッタリング、CVD、熔融加工、焼結、圧縮などが用いられる。また、後者の場合は粉末状の電極物質をバインダーとともに混合して成型する。このバインダー材料として、ポリビニリデンフロライド、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンービニリデンフロライド)共重合体などポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、などのフッ素系ポリマー、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合体などの炭化水素系ポリマーなどが用いられる。

【0026】正極または負極から構成される電極に電気

8

抵抗の低い材料で集電体を設けることもできる。この集電体として、負極には銅、ニッケル、ステンレス、炭素などの材料、正極にはアルミ、ステンレス、炭素などの材料が用いられる。この集電体の形状としてシート状、メッシュ、エキスパンドメタル、パンチングメタル、不織布、織布などが利用できる。

【0027】高分子固体電解質をセパレータ材料に用いた場合の電池作製方法として、例えば、予め作製した高分子固体電解質を正極と負極で挟み込み、加熱プレスして作成できる。このプレスには平板プレス、ロールラミネーションなどの方法を用いることが可能である。また、高分子固体電解質と電極のシートを積層、捲回してロール状構造を形成して作製することもできる。別の方法として、高分子固体電解質の前駆体であるポリマーマトリックスの成形体と電極の積層体を形成した後、該積層体に電解液を注入含浸して作製することもでき、加熱によりポリマーマトリックスの電解液膨潤を促進したり、電極との密着性を向上させることもできる。さらに別の方法として、高分子固体電解質構成成分の電解液とポリマーの溶液を電極上に直接塗布後固化させて電極上に高分子固体電解質を形成する方法を用いることもできる。

【0028】高分子固体電解質を正極と負極で挟み込み加熱積層する際に、バインダーによって活物質が結着された構造をもつ電極上に高分子固体電解質支持ポリマーを可塑化可能な有機溶媒を塗布することによって、電極のバインダー面と固体電解質面の接合状態が改善し、電池性能、特にサイクル性が向上する。バインダーによって活物質が結着された構造をもつ電極上に塗布する有機溶媒は、その高分子固体電解質を構成する支持ポリマーを可塑化できるものが好ましく、前記の電解液の溶媒成分を用いることが好ましい。

【0029】セパレータとして多孔質材料を用いる場合の電池作製方法として、電極シートとセパレータを捲回やスタックなどで積層した構造を形成し、この構造体に電解液を注液含浸させて電池を作製することができる。また、この注液を該構造体を外装体に装填後行うこともできる。この外装体に電極・セパレータ積層構造体を装填した後電解液を注入して含浸させる方法は、吸湿性の高い電解液の取り扱い範囲が狭くできるので設備上簡便となるため好ましい。

【0030】電池の形状はボタン型、コイン型、シート型、円筒型、角型など、電池の用途に応じて適宜決められ、前記の正極、負極、非水電解液とセパレータからなる電池素子を外部と電気的に接続することが可能となる構造を有した外装体で形成される。本発明の電池は、セパレータを介して電極を積層した構造体を外装体に装填して封入されてなるが、外装体外部から電池内部の電極への電流を注入、取り出しを行うために外装体外部に露出した電極端子を設けることが必要である。電極の集電

体や電極面に導電接続された導電性端子を設置し、この端子を外装体に封じ込めることによって電池内外の電流移動が可能となる。この際、正極と負極の電極端子の短絡を阻止する構造が用いられる。この端子材料として銅、アルミニウム、ステンレスなどの金属、炭素系材料が用いられる。

【0031】本発明の電池の外装体の材質としては、金属材料あるいは金属樹脂積層体フィルムが用いられる。金属材料としては、例えば、ニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅などが挙げられる。電池の用途に応じて円形筒状、方形筒状、薄型箱状などの形状が適宜決められる。金属をこれら形状として加工した缶の形態で用いられ、生産性、封止性の点で好ましい。また、外装体の封止方法は、レーザー溶接、かしめ、電気溶接などの方法がとられるが、特に上記に限定されるものではない。また、この金属外装体に内圧上昇時のガス放出機能を有するラブチャー構造、電極端子の電流遮断機構、温度上昇において電流遮断機能を有するPTC (positive temperature coefficient) 素子を併設しても良い。

【0032】金属と樹脂の積層体フィルムの構成として、少なくとも最内層に熱可塑性樹脂層を有し、その外側に1層または2層以上の絶縁樹脂層を有し、さらに該熱可塑性樹脂層と最も外側の絶縁樹脂層との間に金属層を有する構造である。熱可塑性樹脂層と金属層の間に更に絶縁樹脂層を設けると、熱融着時の短絡防止ができるためより好ましい。

【0033】積層体フィルムの熱可塑性樹脂層として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体共重合体、ポリフェニレンオキシドなどが用いられる。また、絶縁樹脂層として、ポリイミド、芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどが用いられる。金属層としてはアルミニウム、アルミニウム合金、銅、ニッケル、ステンレスなどが用いられるがアルミニウム、アルミニウム合金であることが加工性や低価格である点を考慮して好ましい。

【0034】積層フィルムを作製する方法としては、ウェットラミネーション、押し出しコーティング、共押し出しラミネーション、ドライラミネーション等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。封止する方法としては、インパルスシール、ヒートシール、高周波シール等により対向する熱可塑性樹脂層を熱融着する方法などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0035】また、外装体の端子取り出し部位におい

て、積層体の端を絶縁材料で覆うこと、または金属層の一部欠損領域を設けることは、端子を折り曲げた場合の金属層を通じての短絡を防止することが可能となり、電池の安全性、信頼性を高める上で大きな効果がある。上記のように製造される本発明の電池の製造工程において、外装体内部に炭酸ガスが導入されることが特徴であり、電池性能、安全性に優れた性能を示す。この炭酸ガス導入の方法について説明する。

【0036】金属樹脂積層体シートを外装体とする電池では、例えば、この外装体にスタック状またはコイル状の電極セパレータ積層体を装填後、減圧雰囲気中に保持して脱気を行った後、雰囲気中に炭酸ガスを導入し所定の圧力雰囲気とした状態で開口部を加熱シールすることによって電池を作製する。また、金属を外装体とする電池では、例えば、外装体金属成形体に電極セパレータ積層体を装填後、電解液注入口を有する蓋と電極端子を接合、蓋を溶接し、減圧雰囲気中で脱気した後炭酸ガス雰囲気中で電解液を注入、注入口を封止して電池を製造する。

【0037】また、注入する電解液に炭酸ガスを予め溶解させることによって電解液の注液と同時に炭酸ガスを電池内部に導入することができる。さらに、高分子固体電解質をセパレータに用いる場合、電解液成分をポリマーマトリックスに導入する工程で電解液中または電解液を含む高分子固体電解質の状態炭酸ガスを導入した材料をセパレータに用いて電池を作製することによって炭酸ガスを電池内に導入することができる。

【0038】これらの材料を外装体に用いて作製した本発明の電池は、金属および金属樹脂積層体シートを外装体とした場合、電池の高温保存において金属外装体や金属樹脂積層シート外装体の内部のガス発生に伴う電池の変形が極めて少なく、高温作動による機器の変形や破損が防止できる等のため好ましい。また、本発明の電池は安全性が極めて高いことから従来の電池で用いられた安全機構を省略または簡略化することも可能であり、外装体の構造簡略化につなげることも可能である。

【0039】以上のようにして本発明の電池を作製することができる。本発明の電池は、電池性能および安全性に優れることが特徴であり、これら性能、安全性と評価方法について説明する。本発明の電池の特徴として、

- 1) 充放電の繰り返しによる容量低下が少ない(充放電サイクル性)
- 2) 急速充電や低温充電による容量低下が少ない(充電特性)
- 3) 充電状態の高温保存でガス発生、容量低下が少ない(高温保存特性)
- 4) 過充電試験、充電状態の高温保存(オープン)試験で発熱、ガス発生が少ない(安全性)
- 5) 急速放電出力、低温出力、パルス放電出力などで大きい出力を示す(出力特性)に優れた性能を示す。

【0040】これら評価方法として、たとえば正極活物

質にコバルト酸リチウム、負極活物質にグラファイトを用いたリチウムイオン二次電池の場合を以下に示す。

(充放電サイクル性) 電池の正極および負極端子を充放電器の正、負極電流電圧端子に接続し、下記の充放電条件で評価する。充電は定電流・定電圧(充電電圧4.2V、電流1C、充電時間3時間、環境20℃)および放電は定電流・電圧カットオフ(電流1C、カットオフ電圧3.0V、環境20℃)で行う。この定電流の1Cは電池の容量を1時間で充電または放電する電流値である。

【0041】充放電サイクル性は容量保持率として、サイクル経過後放電容量の初回(1サイクル)放電量に対する百分率で表される。本発明の電池は前記の条件で100サイクル経過時の容量保持率が93%以上、300サイクル経過時の容量保持率が80%以上を示す。なお、本発明において電池容量(初期容量)は、0.5C充電(0.5C定電流4.2V定電圧、充電時間5時間、環境2℃)/0.5C放電(0.5C定電流放電カットオフ3V、環境20℃)を3サイクル繰り返した3回目の放電量として表す。この0.5C充電、0.5C放電、環境温度20℃を充放電の標準条件とする。

(充電特性) 通常の充電では正極から放出されたリチウムイオンが負極に移動し負極活物質に吸蔵される。ところが急速充電において負極に吸蔵しきれなくなった場合、リチウムが負極上で還元されて金属リチウムを析出され、この析出金属リチウムの放電効率が低いため放電容量低下を起こすことが問題となる。この傾向は充電環境温度が低い場合に顕著となる。この原因として、負極界面および界面付近のリチウム移動しやすさが影響すると考えられる。

【0042】室温での急速充電条件として、定電流・定電圧(電流1C、4.2V定電圧、充電時間3時間)、環境20℃で行う。この条件は前記のサイクル性の充電条件と同じであり、サイクル性試験で代用する。すなわち1Cサイクルにおける容量保持率が高いことが急速充電による容量低下が少ないことに対応する。低温充電は、環境0℃、定電流・定電圧充電(電流0.5C、4.2V定電位、充電時間5時間)、放電は定電流・電圧カットオフ(電流0.5C、カットオフ電圧3V)で行う。この低温充放電を5回行った後室温(20℃)で充放電(充電:0.5C定電流、4.2V定電位、5時間充電、放電:0.5C定電流、3Vカットオフ)を行い、初期容量からの容量低下率で評価する。本発明の電池では、この容量低下率が5%未満であり、実質的な劣化はない。

(高温保存特性) 標準条件の充放電(充電:0.5C定電流、4.2V定電位、充電時間5時間、環境20℃、放電:0.5C定電流、3Vカットオフ、環境20℃)を行い電池保存前放電容量を求めた後、標準条件で充電を行った後、高温状態で所定時間保存し、電池の厚さを

評価する。また、高温保存後、標準条件で放電(0.5C定電流、3Vカットオフ、環境20℃)を行い放電容量を求め、この保存後放電容量の保存前放電容量の比から容量保持率(%)を求める。次いで、標準条件の充放電(充電:0.5C定電流、4.2V定電流、充電時間5時間、放電:0.5C定電流、3Vカットオフ、環境温度20℃)を行い、この放電容量と保存前放電容量の比から回復率を求める。本発明において、高温保存の条件を90℃、4時間または85℃、24時間とする。

10 【0043】本発明の電池は、この高温保存において電池の外装体の膨れ、変形が小さく、容量保持率、回復率にも優れることが特徴である。本発明の典型的な結果として、容量550mAhの薄型電池(金属樹脂シートパッケージ、厚さ3mm)、90℃、4時間保存条件で、保存時変形は0.1mm以下、容量保持率は85%、回復率95%である。なお、従来技術で多用される電解液(メチルエチルカーボネート/エチレンカーボネート=2、1MのLiPF₆)を用いた電池では、この保存時変形が3mm以上に達し、容量保持率、回復率ともに劣る。

(過充電試験) 過充電条件は、電池満充電後、定電流(2C)、定電圧(12V)、充電時間3時間とする。この充電時の電圧、電池表面温度、充電電流をモニターしながら行う。この電圧、電流は充放電器により計測し、表面温度は電池表面に熱電対をテープなどによって固定して熱電対電圧により温度を計測する。

【0044】本発明の電池は上記過充電条件で破裂や発火がなく、安全性に優れる。

30 (オープン試験) やや過充電状態に充電(0.5C定電流、4.3Vまたは4.4V定電圧充電、充電時間5時間)した電池を熱風循環型オープンに入れ、昇温速度10℃/分の速度で150℃まで昇温し、150℃の温度で1時間保持する。なお、電池の電極端子間の電圧を電圧計で、電池表面温度を過充電と同様の熱電対モニターする。

【0045】本発明の電池は、これらの条件でも破裂および発火がなく、高温保存時の膨れも小さいため極めて安全性が高い。

(急速放電出力) 標準条件で充電(0.5C定電流、4.2V定電流、充電時間5時間、環境20℃)を行った後、電流密度2C~0.2Cで放電(カットオフ3V、環境20℃)を行い、各電流密度の放電容量変化を評価する。本発明では1C放電容量の0.2C放電容量の容量比(1C容量/0.2C容量)を主に評価する。

【0046】本発明の電池の典型的な結果として、1C放電出力98%(対0.2C放電出力)である。(低温出力) 標準条件で充電(0.5C定電流、4.2V定電流、充電時間5時間、環境20℃)を行った後、低温庫(温度0℃、または-20℃)に充放電器に接続したケーブルに接続した電池を装填し、1時間保持した後、定

13

電流放電（0.5C定電流、3Vカットオフ）を行い放電容量を求める。また、標準条件の充放電（0.5C定電流、環境20℃）の放電容量との容量比（%）から低温出力を評価する。

【0047】本発明の電池の典型的な結果として、0℃出力90%、-20℃出力60%であり、低温出力特性にも優れる。

（パルス放電出力）携帯電話の利用を想定した実用的な出力評価であり、本発明において、パルス（2Aで0.6msec、0.15Aで4msec）の電流を交互に流すシーケンスを組み、放電（最低電圧3V到達まで放電）を行い、放電容量を求める。また、放電時環境温度を-20℃、0℃、20℃、45℃と変化させて出力の温度特性（20℃出力に対する容量比%）を評価する。

【0048】本発明の550mAh容量電池の典型的結果として、-20℃出力15%、0℃出力90%、45℃出力100%であり、パルス放電の温度特性にも優れる。

【0049】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより明確にするために実施例により説明するが、勿論、本発明はこの実施例に限定されるものではない。電池の構成要素である正極、負極、セパレータ、金属樹脂積層体外装体、金属外装体を以下に説明する。

（正極）平均粒径3.5ミクロンのコバルト酸リチウムを活物質として、活物質とフィラーとしてアセチレンブラック、バインダー樹脂としてフッ素ゴム（旭化成工業（株）製ミラフロン）を混合し、トルエン溶媒に均一分散したスラリーを調整し、15ミクロンのアルミニウム箔上に均一塗布して乾燥、プレスし、乾燥膜厚85ミクロンの塗膜（固形分組成：活物質（93.3重量%）、フィラー（4.7重量%）、バインダー（2.0重量%）が272g/m²の目付で塗布される）を作製した。

（負極）平均粒径約10ミクロンのグラファイト（ベトカ社製MCF）を活物質として、鱗片状グラファイト（ロンザ社製、SFG-6）を混合し、バインダーとしてスチレンブタジエンラテックス（大日本インキ製、DS-614）とカルボキシメチルセルロース（ダイセル製、DN800H）を用いて水系のスラリーを調整し、12ミクロンの銅箔上に均一塗布して乾燥、プレスし、乾燥膜厚87ミクロンの塗膜（固形分組成：活物質（87.3重量%）、鱗片状グラファイト（9.7重量%）、バインダーとしてスチレンブタジエンラテックス（2.0重量%）、カルボキシメチルセルロース（1重量%）が112g/m²の目付で塗布される）を作製した。

（高分子固体電解質）ポリ（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン）共重合体（ヘキサフルオロプロピ

14

レン含量3重量%、エルファトケム社製カイナール2850）のバルクシート（厚み50ミクロン）に電子線照射（照射量10Mrad）を行い架橋処理した後、フロン（HFC-134a）を7重量部含浸後、加熱延伸処理して発泡体シート（発泡倍率5倍、厚み70ミクロン）を作製した。得られた発泡体に電解液を加熱含浸して高分子固体電解質を作製した。

（ポリオレフィンセパレータ）ポリエチレン微多孔膜（旭化成工業（株）製、ハイボア6022）を用いた。
（金属樹脂積層体外装体）アルミニウム箔（厚み20ミクロン、日本製箔製）の片面にポリイミドシート（厚み25ミクロン、カプトン、東レデュボン社製）およびアルミ箔の反対面にポリフェニレンスルフィド（厚み25ミクロン、東レ（株）製）をエポキシ接着材により積層し、ポリフェニレンスルフィド面に結晶性ポリプロピレン（厚さ40ミクロン、太閤（株）製）を加熱積層して金属・樹脂積層体シートを作製した。該シートを所定形状に裁断後ポリプロピレン面を合わせて熱融着して袋状の外装体を作製し、これに電極セパレータ積層体を封入して電池を作製した。

（金属外装体）アルミニウムを深絞り加工により方形状に加工して金属缶、および切削加工した蓋部（中心にハーメチックシールされた電極端子、電解液注液口を設けた）を用いた。

【0050】

【実施例1】 γ -ブチロラクトンにLiBF₄とLiPF₆混合電解質を溶解した電解液（LiBF₄/LiPF₆=10/3（モル比）、Li塩濃度1.5モル/リットル）を調整し、前記のポリフッ化ビニリデン共重合体樹脂の発泡体シートに電解液を含浸（温度60℃で5時間含浸）して高分子固体電解質シート（幅55mm、長さ220mmの短冊）を作製した。

【0051】正極および負極を幅60mm、長さ210mmに切断し、長さ方向に沿って片側10mmで電極活物質層を剥離して集電体を露出させた電極短冊を作製した。次いで、剥離した集電体部分を20mm幅を残して60mmピッチで切断（切断部40mm幅）した。該短冊の表面に該電解液を均一塗布（正極20g/m²、負極35g/m²）した後、高分子固体電解質の両面を正極および負極で重ねた積層体を加熱ロールラミネータで加熱して電極セパレータ積層体を作製した。なお電極の配置は活物質層が対向する構造で、正極と負極集電体はみ出し部分が片側に交互に出た構造として作製した。

【0052】該積層体を幅30mmで長さ方向にカッターナイフで切断して6組のユニットを作製した。同様にさらに6組のユニットを作製し、銅集電体面が対向する（同時にアルミ集電体面も対向する）ように12枚のユニットを重ね合わせ、集電体はみ出し部分を電極端子（負極および負極集電体に幅10mmの銅箔およびアルミ箔）とともに超音波溶接で接合した。

15

【0053】外装体として前記の金属樹脂積層シートを内寸幅35mm、長さ70mmの筒状に加工して、超音波溶接した電極積層体を装填した後、バックシーラーを用いて減圧、炭酸ガス導入（圧力740mmHg）を行い加熱シールして電池を作製した。この工程を繰り返し、数個の電池を作製した。該電池を充放電（充電：定電流60mA、4.2V定電圧、20時間充電、放電：定電流120mA、3.0Vカットオフ、充放電環境20℃）した結果、放電量603mAh、平均電圧3.7V、充放電効率91%であった。次いで、前記の標準条件（充電：0.5C定電流（300mA）・4.2V定電圧、放電：0.5C定電流、カットオフ3.0V、環境20℃）で3サイクルの充放電を行った結果、初期容量は607mAhであった。

【0054】次いで、該電池を1Cの電流密度（600mA）で充放電サイクルを繰り返した（環境温度20℃）。この結果100サイクルの容量保持率は97%、300サイクルの容量保持率87%であった。また、別に作製した電池（初期容量603mAh、平均電圧3.7V）を低温充電（環境温度0℃、充電：0.5C定電流、4.2V定電圧、充電時間5時間、放電：0.5C定電流、カットオフ3.0V）で5回を行い、次いで標準条件（室温20℃、充電：0.5C定電流、4.2V定電圧、5時間充電、放電：0.5C定電流、3.0Vカットオフ）を行った結果、放電容量は603mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0055】この電池を0.5Cで定電流定電圧充電（4.2V）充電後、0.2C定電流放電（カットオフ3.0V）、次いで0.5C定電流定電位充電（4.2V）1C定電流放電（カットオフ3.0V）の放電容量比より1C放電出力を求めた結果、98%であった。次いで、放電条件としてパルス電流放電で-20℃、0℃、20℃、45℃出力を求めた結果、20℃放電量は590mAh、-20℃の出力は18%（対20℃放電量）、0℃出力は92%、45℃出力は102%であった。

【0056】さらに、この電池を標準条件（室温20℃）で充電した後、90℃の温度に保持された恒温槽で4時間保持した。次いで、室温標準条件で放電、充電、放電により求めた容量保持率は92%、容量回復率97%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0057】別の電池（初期容量604mAh、平均電圧3.7V）を用いて過充電試験を行った。過充電条件は、定電流2C（1.2A）、12V定電圧、充電時間3時間で行った。この結果、電池の破裂および発火は認められず、電池表面の最高温度112℃であった。さらに別に作製した電池（初期容量602mAh、平均電圧3.7V）を0.5Cの定電流で4.4V充電した後、

16

オープンで150℃に1時間加熱した。電池の表面温度の観測から若干の発熱（最高温度155℃）が観測されたが、電池の破裂および発火は起こらなかった。

【0058】

【実施例2】実施例1と同様にして電池を作製した。但し電解液として、γ-ブチロラクトン50体積%、エチレンカーボネート50体積%の溶媒成分に電解質としてLiBF₄とLiPF₆の混合塩（LiBF₄/LiPF₆=10/3（モル比））を1.5モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。電極、セパレータ、外装体、炭酸ガス封止など実施例1と同様にして行った。

【0059】該電池を実施例1と同様に充放電した結果、放電量596mAh、平均電圧3.7V、充放電効率90%、初期容量は597mAhであった。次いで、該電池を1Cで充放電サイクルを繰り返した（20℃）結果、100サイクルの容量保持率は95%、300サイクルの容量保持率82%であった。また、別に作製した電池（初期容量598mAh、平均電圧3.7V）を低温充放電した後求めた放電容量は595mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0060】この電池の1C放電出力は98%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は590mAh、-20℃の出力は10%（対20℃放電量）、0℃出力は90%、45℃出力は103%であった。さらに、この電池を充電後、90℃で4時間保持後の容量保持率は93%、容量回復率98%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0061】別の電池（初期容量597mAh、平均電圧3.7V）を用いて過充電試験を行った結果、電池の破裂および発火は認められず、電池表面の最高温度105℃であった。さらに別に作製した電池（初期容量597mAh、平均電圧3.7V）を4.4V充電後、150℃1時間加熱した結果、若干の発熱（最高温度158℃）が観測されたが、電池の破裂および発火は起こらなかった。

【0062】

【実施例3】実施例1と同様にして電池を作製した。但し、電解液として、γ-ブチロラクトン67体積%、エチレンカーボネート33体積%の溶媒成分に電解質としてLiBF₄とLiPF₆の混合塩（LiBF₄/LiPF₆=10/3（モル比））を1.5モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。電極、セパレータ、外装体、炭酸ガス封止など実施例1と同様にして行った。

【0063】該電池を実施例1と同様の条件で充放電した結果、放電量596mAh、平均電圧3.7V、充放電効率90%、初期容量は598mAhであった。次いで、該電池を1Cで充放電サイクルを繰り返した（20℃）結果、100サイクルの容量保持率は96%、300サイクルの容量保持率84%であった。また、別に作

製した電池（初期容量599mAh、平均電圧3.7V）を低温充放電を行った結果、放電容量は600mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0064】この電池の1C放電出力は98%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は601mAh、-20℃の出力は15%（対20℃放電量）、0℃出力は90%、45℃出力は103%であった。さらに、この電池を充電後、90℃で4時間保持した結果、容量保持率は92%、容量回復率97%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0065】別の電池（初期容量600mAh、平均電圧3.7V）を用いて過充電試験を行った結果、電池の破裂および発火は認められず、電池表面の最高温度107℃であった。さらに別に作製した電池（初期容量598mAh、平均電圧3.7V）を4.4V充電後、150℃で1時間加熱した結果、若干の発熱（最高温度157℃）が観測されたが、電池の破裂および発火は起こらなかった。

【0066】

【実施例4】実施例1と同様にして電池を作製した。但し電解液として、γ-ブチロラクトンに電解質としてLiBF₄とLiPF₆の混合塩（LiBF₄/LiPF₆=1/1（モル比））を1.5モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。電極、セパレータ、外装体、炭酸ガス封止など実施例1と同様にして行った。

【0067】該電池を実施例1と同様の条件で充放電した結果、放電量602mAh、平均電圧3.7V、充電効率89%、初期容量は605mAhであった。次いで、該電池を1Cで充放電サイクル（20℃）した結果、100サイクルの容量保持率は93%、300サイクルの容量保持率83%であった。また、別に作製した電池（初期容量599mAh、平均電圧3.7V）を低温充放電後の、放電容量は598mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0068】この電池の1C放電出力は98%であった。次いで、パルス電流放電の結果、20℃放電量は590mAh、-20℃の出力は13%（対20℃放電量）、0℃出力は89%、45℃出力は107%であった。さらに、この電池を充電後、90℃で4時間保持後の容量保持率は88%、容量回復率95%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0069】別の電池（初期容量598mAh、平均電圧3.7V）を用いて過充電試験を行った結果、電池の破裂および発火は認められず、電池表面の最高温度121℃であった。さらに別に作製した電池（初期容量600mAh、平均電圧3.7V）を4.4V充電後、150℃で1時間加熱した結果、若干の発熱（最高温度155℃）が観測されたが、電池の破裂および発火は起こらな

かった。

【0070】

【実施例5】実施例1と同様にして電池を作製した。但し電解液として、γ-ブチロラクトン50体積%、エチレンカーボネート50体積%の溶媒成分に電解質としてLiBF₄とLiPF₆の混合塩（LiBF₄/LiPF₆=1/1（モル比））を1.5モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。電極、セパレータ、外装体、炭酸ガス封止など実施例1と同様にして行った。

【0071】該電池を実施例1と同様の条件で充放電した結果、放電量595mAh、平均電圧3.7V、充電効率89%、初期容量は594mAhであった。次いで、1Cの充放電サイクルを繰り返した（20℃）結果100サイクルの容量保持率は93%、300サイクルの容量保持率84%であった。また、別に作製した電池（初期容量596mAh、平均電圧3.7V）を低温充放電後の放電容量は594mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0072】この電池の1C放電出力は97%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は592mAh、-20℃の出力は9%（対20℃放電量）、0℃出力は89%、45℃出力は106%であった。さらに、この電池を充電後、90℃で4時間保持後の容量保持率は91%、容量回復率98%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0073】別の電池（初期容量595mAh、平均電圧3.7V）を用いて過充電試験を行った結果、電池の破裂および発火は認められず、電池表面の最高温度120℃であった。さらに別に作製した電池（初期容量596mAh、平均電圧3.7V）を4.4V充電した後、150℃で1時間加熱した結果、若干の発熱（最高温度157℃）が観測されたが、電池の破裂および発火は起こらなかった。

【0074】

【実施例6】実施例1と同様の活物質で作製した電極（両面部分塗工電極、電極厚は実施例1とほぼ同じ）を用い、セパレータとしてポリエチレン微多孔膜（旭化成工業（株）製、P6022）とともに捲回した電極積層体コイル（エーティーバッテリー社製、LGQ633048の電極捲回コイル）を作製し、これを深絞りアルミニウム缶に装填、蓋をレーザー溶接した金属缶セルを準備した。この金属缶の電解液注入口から電解液を注入、炭酸ガス雰囲気中で1時間保持して炭酸ガスを缶内に充填したのち注入口を封止した。ここで電解液として、γ-ブチロラクトンにLiBF₄とLiPF₆混合電解質を溶解した電解液（LiBF₄/LiPF₆=10/3（モル比）、Li塩濃度1.5モル/リットル）を用い、缶への電解液注入量は3.1gであった。

【0075】該電池を実施例1と同様にして充放電試験

19

を行った。但し、1C電流密度は640mAとした。この結果、初回放電量648mAh、平均電圧3.7V、充放電効率89%、初期容量は645mAhであった。次いで、1C充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果100サイクルの容量保持率は94%、300サイクルの容量保持率82%であった。

【0076】また、別に作製した電池(初期容量645mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後の室温充放電による放電容量は646mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。この電池の1C放電出力を求めた結果、96%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は622mAh、-20℃の出力は20%(対20℃放電量)、0℃出力は88%、45℃出力は106%であった。

【0077】さらに、この電池を充電後、90℃4時間保持後の容量保持率は88%、容量回復率96%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。別の電池(初期容量644mAh、平均電圧3.7V)を用いて過充電試験を行った結果、電池の破裂および発火は認められず、電池表面の最高温度135℃であった。

【0078】さらに別に作製した電池(初期容量646mAh、平均電圧3.7V)を4.4V充電した後、150℃1時間加熱した結果、若干の発熱(最高温度160℃)が観測されたが、電池の破裂および発火は起こらなかった。

【0079】

【実施例7】実施例6で用いた金属缶に装填、蓋が封止された金属缶セルを準備し、この金属缶の電解液注入口から電解液を注入、炭酸ガス雰囲気中で1時間保持して炭酸ガスを缶内に充填したのち注入口を封止した。ここで電解液として、γ-ブチロラクトンにLiBF₄とLiPF₆混合電解質を溶解した電解液(LiBF₄/LiPF₆=1/1(モル比)、Li塩濃度1.5モル/リットル)を用い、缶への電解液注入量は3.15gであった。

【0080】該電池を実施例6と同様にして充放電した結果、放電量640mAh、平均電圧3.7V、充放電効率88%、初期容量は646mAhであった。次いで、1Cで充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果、100サイクルの容量保持率は93%、300サイクルの容量保持率81%であった。また、別に作製した電池(初期容量639mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後の室温充放電による放電容量は637mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0081】この電池の1C放電出力は97%であった。次いで、パルス電流放電の結果、20℃放電量は624mAh、-20℃の出力は19%(対20℃放電量)、0℃出力は89%、45℃出力は105%であった。さらに、この電池を充電後、90℃4時間保持後

20

の容量保持率は88%、容量回復率96%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0082】別の電池(初期容量638mAh、平均電圧3.7V)を用いて過充電試験を行った結果、電池の破裂および発火は認められず、電池表面の最高温度131℃であった。さらに別に作製した電池(初期容量639mAh、平均電圧3.7V)を4.4V充電した後、150℃1時間加熱した結果、若干の発熱(最高温度159℃)が観測されたが、電池の破裂および発火は起こらなかった。

【0083】

【実施例8】実施例6で作製した電極タブが設置された電極・セパレータ巻回コイルを準備した。このコイルの電極タブの正極端子および負極端子にアルミニウムシート、銅シート(実施例1と同様の材料)を超音波溶接した。外装体として実施例1で用いた金属樹脂積層体シートを内寸幅35mm、長さ600mmの筒状に加工して、コイルを装填した後、電解液を注入、バックシーラーを用いて減圧、炭酸ガス導入(圧力740mmHg)を行い加熱シールして電池を作製した。この工程を繰り返し、数個の電池を作製した。

【0084】ここで電解液として、γ-ブチロラクトンにLiBF₄とLiPF₆混合電解質を溶解した電解液(LiBF₄/LiPF₆=10/3(モル比)、Li塩濃度1.5モル/リットル)を用い、缶への電解液注入量は3.1gであった。該電池を実施例6と同様に充放電した結果、初回放電量647mAh、平均電圧3.7V、充放電効率89%、初期容量は644mAhであった。

【0085】次いで、1Cで充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果、100サイクルの容量保持率は92%、300サイクルの容量保持率83%であった。また、別に作製した電池(初期容量645mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後の放電容量は643mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0086】この電池の1C放電出力は98%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は635mAh、-20℃の出力は21%(対20℃放電量)、0℃出力は92%、45℃出力は104%であった。さらに、この電池を充電後、90℃4時間保持後の容量保持率は87%、容量回復率95%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0087】別の電池(初期容量642mAh、平均電圧3.7V)を用いて過充電試験を行った結果、電池の破裂および発火は認められず、電池表面の最高温度139℃であった。さらに別に作製した電池(初期容量643mAh、平均電圧3.7V)を4.4V充電後、150℃1時間加熱した結果、若干の発熱(最高温度158

21

て)が観測されたが、電池の破裂および発火は起こらなかった。

【0088】

【実施例9】実施例6で作製した電極タブが設置された電極・セパレータ巻回コイルを準備した。このコイルの電極タブの正極端子および負極端子にアルミニウムシート、銅シート(実施例1と同様の材料)を超音波溶接した。外装体として実施例1で用いた金属樹脂積層体シートを内寸幅35mm、長さ600mmの筒状に加工して、コイルを装填した後、電解液を注入、バックシーラを用いて減圧、炭酸ガス導入(圧力740mmHg)を行い加熱シールして電池を作製した。この工程を繰り返し、数個の電池を作製した。

【0089】ここで電解液として、溶媒に γ -ブチロラクトン/エチレンカーボネート混合溶媒(γ -ブチロラクトン67体積%/エチレンカーボネート33体積%)にLiBF₄とLiPF₆混合電解質を溶解した電解液(LiBF₄/LiPF₆=10/3(モル比)、Li塩濃度1.5モル/リットル)を用い、缶への電解液注入量は3.15gであった。

【0090】該電池を実施例6と同様に充放電した結果、放電量645mAh、平均電圧3.7V、充放電効率90%、初期容量は647mAhであった。次いで、1Cの充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果、1000サイクルの容量保持率は95%、300サイクルの容量保持率86%であった。また、別に作製した電池(初期容量641mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後、室温充放電による放電容量は644mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0091】この電池の1C放電出力は98%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は634mAh、-20℃の出力は22%(対20℃放電量)、0℃出力は90%、45℃出力は105%であった。さらに、この電池を充電後、90℃4時間保持後の容量保持率は86%、容量回復率93%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0092】別の電池(初期容量644mAh、平均電圧3.7V)を用いて過充電試験を行った結果、電池の破裂および発火は認められず、電池表面の最高温度121℃であった。さらに別に作製した電池(初期容量645mAh、平均電圧3.7V)を4.4V充電後、150℃1時間加熱した結果、若干の発熱(最高温度157℃)が観測されたが、電池の破裂および発火は起こらなかった。

【0093】

【比較例1】実施例1と同様にして電池を作製した。但し、外装体封口における炭酸ガス導入は行わず、減圧のままヒートシールして封止して作製した電池を数個作製した。該電池を実施例1と同様に充放電した結果、放電

22

量595mAh、平均電圧3.7V、充放電効率88%、初期容量は588mAhであった。

【0094】次いで、1Cで充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果、1000サイクルの容量保持率は54%、300サイクルの容量保持率22%であった。また、別に作製した電池(初期容量585mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後、室温充放電による放電容量は385mAhであり、低温充電により容量低下が認められた。

【0095】この電池の1C放電出力は81%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は180mAh、-20℃の出力は1%(対20℃放電量)、0℃出力は55%、45℃出力は112%であった。この状態で、放電容量が初期容量より大幅に低下したためこれ以降の試験を中止した。

【0096】

【比較例2】実施例1と同様にして電池を作製した。但し電解液として、 γ -ブチロラクトンにLiPF₆を溶解した電解液(Li塩濃度1.5モル/リットル)を調整し、前記のポリフッ化ビニリデン共重合体樹脂の発泡体シートの電解液含浸条件は実施例1と同様(温度60℃で5時間含浸)にして高分子固体電解質シートを作製し、実施例1と同様の操作で電池を作製した。なお封止時に炭酸ガスを電池内に導入した。

【0097】該電池を実施例1と同様に充放電した結果、放電量585mAh、平均電圧3.7V、充放電効率87%、初期容量は571mAhであった。次いで、1Cの充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果、1000サイクルの容量保持率は90%、300サイクルの容量保持率66%であった。また、別に作製した電池(初期容量574mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後の室温充放電による放電容量は551mAhであり低温充電により容量劣化が認められた。

【0098】この電池の1C放電出力は97%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は520mAh、-20℃の出力は5%(対20℃放電量)、0℃出力は85%、45℃出力は110%であった。さらに、この電池を充電後、90℃4時間保持後の容量保持率は78%、容量回復率88%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0099】

【比較例3】実施例1と同様にして電池を作製した。但し電解液として、 γ -ブチロラクトンにLiBF₄を溶解した電解液(Li塩濃度1.5モル/リットル)を用いた。ポリフッ化ビニリデン共重合体樹脂の発泡体シートの電解液含浸条件は実施例1と同様(温度60℃で5時間含浸)にして高分子固体電解質シートを作製し、実施例1と同様の操作で電池を作製した。なお封入において真空引きを行い減圧状態で電池を封止した。

23

【0100】該電池を実施例1と同様にして充放電した結果、放電量590mAh、平均電圧3.7V、充放電効率88%、初期容量は559mAhであった。次いで、1Cの充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果、100サイクルの容量保持率は85%、300サイクルの容量保持率51%であった。また、別に作製した電池(初期容量558mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後の室温充放電による、放電容量は407mAhであり低温充電による容量劣化が認められた。

【0101】この電池の1C放電出力は93%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は386mAh、-20℃の出力は2%(対20℃放電量)、0℃出力は75%、45℃出力は105%であった。さらに、この電池を充電後、90℃4時間保持後の容量保持率は78%、容量回復率91%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0102】

【比較例4】実施例1と同様にして電池を作製した。但し電解液として、γ-ブチロラクトン33体積%、エチレンカーボネート67体積%の溶媒成分に電解質としてLiBF₄とLiPF₆の混合塩(LiBF₄/LiPF₆=10/3(モル比))を1.5モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。電極、セパレータ、外装体、炭酸ガス封止など実施例1と同様にして行った。

【0103】該電池を実施例1と同様に充放電した結果、放電量585mAh、平均電圧3.7V、充放電効率90%、初期容量は510mAhであった。次いで、1Cの充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果100サイクルの容量保持率は85%、300サイクルの容量保持率52%であった。また、別に作製した電池(初期容量510mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後の室温充放電による放電容量は214mAhであった。

【0104】また、別の電池(初期容量520mAh)の1C放電出力は89%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は454mAh、-20℃ではほとんど出力が出ず(2%対20℃放電量)、0℃出力は75%、45℃出力は113%であった。さらに、この電池を充電後、90℃4時間保持後の容量保持率は78%、容量回復率89%であった。なお90℃保存中に電池の膨れは認められず、試験後の電池厚さの変化は0.1mm未満であった。

【0105】

【比較例5】実施例6と同様にして、金属缶に封入された電池を用い、電解液としてエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの混合溶媒(エチレンカーボネート33体積%、メチルエチルカーボネート67体積%)にLiPF₆を1モル/リットルで溶解した溶液を用いた。この電解液を金属缶に注入し、封入して電池を

24

作製した。ただし、ここで炭酸ガスは導入していない。

【0106】該電池を実施例6と同様の条件で充放電した結果、放電量640mAh、平均電圧3.7V、充放電効率90%、初期容量は640mAhであった。次いで、1Cの充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果100サイクルの容量保持率は94%、300サイクルの容量保持率80%であった。また、別に作製した電池(初期容量635mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後の室温充放電による放電容量は632mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0107】この電池の1C放電出力は97%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は628mAh、-20℃の出力は21%(対20℃放電量)、0℃出力は90%、45℃出力は108%であった。さらに、この電池を充電後、90℃4時間保持後の容量保持率は85%、容量回復率89%であった。なお、試験後の電池が膨れ、厚さが2mm増加した。

【0108】別の電池(初期容量636mAh、平均電圧3.7V)を用いて過充電試験を行った結果、充電後30分を経過した後、表面温度が上昇し、缶の蓋のラプチャーが開き内部よりガスが放出した。なお最高温度は200℃以上であった。さらに別に作製した電池(初期容量634mAh、平均電圧3.7V)を4.4V充電後、150℃で1時間加熱した。この結果、電池表面温度150℃到達前に、内部より急激なガス噴出が起り、発火した。

【0109】

【比較例6】実施例8と同様にして電極セパレータ積層コイルを金属樹脂積層シートを袋状にした外装体に装填し電池を作製した。ただし、電解液として、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの混合溶媒(エチレンカーボネート33体積%、メチルエチルカーボネート67体積%)にLiPF₆を1モル/リットルで溶解した溶液を用いた。この電解液を金属缶に注入し、封入して電池を作製した。ただし、ここで炭酸ガスは導入していない。

【0110】該電池を実施例6と同様に充放電した結果、放電量639mAh、平均電圧3.7V、充放電効率90%、初期容量は638mAhであった。次いで、1Cの充放電サイクルを繰り返した(20℃)結果100サイクルの容量保持率は93%、300サイクルの容量保持率82%であった。また、別に作製した電池(初期容量639mAh、平均電圧3.7V)を低温充放電後室温充放電による放電容量は630mAhであり低温充電による劣化は認められなかった。

【0111】この電池を0.5Cの1C放電出力は98%であった。次いで、パルス電流放電による20℃放電量は620mAh、-20℃の出力は17%(対20℃放電量)、0℃出力は89%、45℃出力は107%であった。さらに、この電池を充電後、90℃で4時間保

25

持後の容量保持率は82%、容量回復率87%であった。なお、試験後の電池が膨れ、厚さが4mm増加した。

【0112】別の電池（初期容量637mAh、平均電圧3.7V）を用いて過充電試験を行った結果、充電後30分を経過した後、表面温度が上昇し、外装体の封止部分が破れ、内部より急激にガスを放出した。なお最高温度は200℃以上であった。さらに別に作製した電池（初期容量635mAh、平均電圧3.7V）を4.4V充電後、150℃で1時間加熱した結果、150℃到達前に、内部より急激なガス噴出が起こり、発火した。

【0113】前記の実施例および比較例で得られた代表的な結果を、高分子固体電解質をセパレータとする電池および多孔質ポリエチレンをセパレータとする電池それぞれに関し、以下の表1および2にまとめた。

【0114】

【表1】

26

| | 電解液溶媒 (モル比) | 電解液溶質 (体積%) | 炎融ガスの有無 | 初期容量 (mAh) | サイクル性 (%) | 低温充電劣化 | 1C放電出力 (%) | 低温ハルス放電出力 (%) | 電池の膨れ |
|------|--|----------------|---------|---------------|--------------|--------|---------------|------------------|-------|
| 実施例1 | LiBF ₄ (10)/LiPF ₆ (3) | γBL100 | ○ | 607 | 87 | なし | 98 | 18 | なし |
| 実施例2 | LiBF ₄ (10)/LiPF ₆ (3) | γBL50/EC50 | ○ | 597 | 82 | なし | 98 | 10 | なし |
| 実施例3 | LiBF ₄ (10)/LiPF ₆ (3) | γBL67/EO33 | ○ | 598 | 84 | なし | 98 | 15 | なし |
| 実施例4 | LiBF ₄ (1)/LiPF ₆ (1) | γBL100 | ○ | 605 | 83 | なし | 98 | 13 | なし |
| 実施例5 | LiBF ₄ (1)/LiPF ₆ (1) | γBL50/EC50 | ○ | 594 | 84 | なし | 97 | 9 | なし |
| 比較例1 | LiBF ₄ (10)/LiPF ₆ (3) | γBL100 | × | 588 | 22 | あり | 81 | 1 | - |
| 比較例2 | LiPF ₆ | γBL100 | ○ | 571 | 66 | あり | 97 | 5 | なし |
| 比較例3 | LiBF ₄ | γBL100 | × | 559 | 51 | あり | 93 | 3 | なし |
| 比較例4 | LiBF ₄ (10)/LiPF ₆ (3) | γBL33/EC67 | ○ | 510 | 52 | あり | 89 | 2 | なし |

【0115】

【表2】

| | 電解液濃縮 (モル比) | 電解液濃度 (体積%) | 炭酸ガスの有無 | 初期容量 (mAh) | サイクル性 (%) | 低温充電劣化 | 1C放電出力 (%) | 経通パルス放電出力 (%) | 電流の膨れ | 過充電試験 | オープン試験 |
|------|--|----------------|---------|---------------|--------------|--------|---------------|------------------|-------|-----------|-----------|
| 実施例6 | LiBF ₄ (10)/LiPF ₆ (3) | γ-BL100 | ○ | 607 | 87 | なし | 96 | 16 | なし | 破裂なし、発火なし | 破裂なし、発火なし |
| 実施例7 | LiBF ₄ (1)/LiPF ₆ (1) | γ-BL100 | ○ | 597 | 82 | なし | 96 | 10 | なし | 破裂なし、発火なし | 破裂なし、発火なし |
| 実施例8 | LiBF ₄ (10)/LiPF ₆ (3) | γ-BL100 | ○ | 598 | 84 | なし | 96 | 15 | なし | 破裂なし、発火なし | 破裂なし、発火なし |
| 実施例9 | LiBF ₄ (10)/LiPF ₆ (3) | γ-BL87/EO33 | ○ | 605 | 83 | なし | 96 | 13 | なし | 破裂なし、発火なし | 破裂なし、発火なし |
| 比較例5 | LiPF ₆ | EC33/NEC87 | × | 594 | 84 | なし | 97 | 9 | なし | ガス噴出、発火 | ガス噴出、発火 |
| 比較例6 | LiPF ₆ | γ-BL100 | × | 586 | 22 | あり | 81 | 1 | - | ガス噴出 | ガス噴出、発火 |

【0116】ここで、各表の性能は次のものである。

サイクル性：300サイクル経過の容量保持率(%)

低温充電劣化：0℃、0.5C充放電5サイクル後の室温充放電の容量低下

1C放電出力：1C放電出力/0.2C放電容量(%)

低温パルス放電出力：-20℃パルス放電容量/20℃パルス放電容量(%)

電池の膨れ：充電状態で90℃、4時間保持後の電池の膨れの有無

10 【0117】

【発明の効果】本発明は、電極表面にインピーダンスが小さくて安定な被膜を形成すること等によって、充放電サイクル特性、充電特性（急速充電や低温充電による容量低下が少ない）が優れると共に、発熱する反応性が小さいことによって、高温保存特性（ガス発生や容量低下が少ない）、安全性（耐過充電、耐オープン試験）が優れた非水系二次電池を提供する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 AA06 CC08 EE01
5H029 AJ12 AK03 AL06 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 AM16 DJ02
DJ04 DJ09 HJ02 HJ13